

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192144

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C07C 27/14  
B01J 23/88  
B01J 27/186  
C07C 27/12  
C07C 47/22  
C07C 57/055

(21)Application number : 04-357969

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992

(72)Inventor : WATANABE SEIGO  
YOSHIOKA HITOSHI  
OTANI MASATO

## (54) PRODUCTION OF METHACROLEIN AND METHACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain methacrolein and methacrylic acid stably for a long period of time and in high yield by subjecting isobutylene and tertiary butanol to vapor-phase catalytic oxidation.

CONSTITUTION: A catalyst prepared by supporting a catalytic active component of the formula MoaBibFecAdXeYfZgOh (Mo, Bi, Fe and O are elements, respectively; A is Ni and/or Co; X is element selected from Mg, Zn, Mn, Sn and Pb; Y is element selected from P, B, S, Te, Si, Se, Ge, Ce, Nb, Al, Ti, Zr, W and Sb; Z is element selected from K, Na, Rb, Cs and Tl; (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) and (h) are respectively atomic ratios of these specified elements) on a carrier is packed into plural reaction zones, prepared by dividing a reaction tube into two or more layers in the tube direction, in such a way that the amount of the catalytic active component supported is increased from an inlet part of a raw material gas toward an outlet part, and isobutylene or tertiary butanol is catalytically oxidized in gas phase.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3028327

[Date of registration] 04.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192144

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 27/14	A	8930-4H		
	Z	8930-4H		
B 0 1 J 23/88	X	8017-4G		
27/186	X	9342-4G		
C 0 7 C 27/12	3 3 0	8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-357969	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成4年(1992)12月25日	(72)発明者	渡辺 聖午 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72)発明者	吉岡 仁 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72)発明者	大谷 眞人 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 吉沢 敏夫

(54)【発明の名称】 メタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法

(57)【要約】

【目的】 イソブチレン又は三級ブタノールを気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を長期にわたり安定かつ高収率で得る。

【構成】 式 $Mo_a Bi_b Fe_c Ad Xe Yf Zg Oh$

(式中、Mo, Bi, Fe及びOは夫々の元素を、AはNi及び/又はCo、XはMg、Zn、Mn、Sn及びPbから、YはP、B、S、Te、Si、Se、Ge、Ce、Nb、Al、Ti、Zr、W及びSbから、ZはK、Na、Rb、Cs及びTlから選ばれた元素を示す。但し、a, b, c, d, e, f, g及びhは特定された各元素の原子比を表す。)で表される触媒活性成分を担体に担持した触媒を、反応管を管軸方向に2層以上に分割した複数の反応帯に、原料ガス入口部から出口部に向かって担持量がより高くなるように充填してイソブチレン又は三級ブタノールを気相接触酸化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固定床多管型反応器を用いてイソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法において、

(1) 触媒として、一般式

$Mo_a Bi_b Fe_c Ad X_e Y_f Z_g Oh$

(式中、Mo、Bi、Fe及びOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄及び酸素を表し、Aはニッケル及び／又はコバルト、Xはマグネシウム、亜鉛、マンガン、スズ及び鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはリン、ホウ素、イオウ、テルル、ケイ素、セレン、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タングステン及びアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Zはカリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す。但し、a、b、c、d、e、f、g及びhは各元素の原子比を表し、 $a=12$ のとき、 $0.1 \leq b \leq 5$ 、 $0.1 \leq c \leq 5$ 、 $1 \leq d \leq 12$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0.01 \leq g \leq 3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)で表される複合酸化物からなる触媒活性成分を、不活性担体に担持した担持触媒を使用し、

(2) 各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた複数個の反応帯に、

(3) 上記(1)の触媒において、担体単位重量に対する触媒活性成分の担持量を変更して調製した複数の担持触媒を原料ガス入口部から出口部に向かって担持量がより高くなるように充填して反応させることを特徴とするメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。

【請求項2】 不活性担体100重量部に対する触媒活性成分の担持量が10～400重量部であることを特徴とする請求項1のメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。

【請求項3】 反応帯の数が2～4であることを特徴とする請求項1又は2のメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、イソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、イソブチレン又は三級ブタノールを高温気相下で接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒に関して、例えば特開昭56-2926号公報、特開昭56-161341号公報、特開昭59-31727号公報、特開昭60-28824号公報等数多くの提案がなされている。こ

れらは主として触媒を構成する成分及びその比率に関するものである。しかしながら、これらの公知の触媒を用いて工業的にメタクロレイン及びメタクリル酸の製造を実施する場合には種々の困難を伴う。

【0003】 上記酸化反応は発熱反応であるため、触媒層における蓄熱が大きい。工業的には目的生成物の生産性を高める必要があるが、原料ガス中のイソブチレン又は三級ブタノールの濃度を不用意に高めると、触媒層の原料ガス入口部付近でホットスポット(局所的異常高温帯)を生じ易い。一般に、ホットスポットが生じた場合、逐次酸化が促進されることにより目的生成物収率が低下することが多い。さらには、ホットスポットでは熱負荷により触媒を変質劣化させてしまい、触媒寿命に多大な悪影響を与えることもある。このため、原料ガス中のイソブチレン又は三級ブタノールの濃度をある程度低くするなど、反応条件にかなりの制約を受けているのが現状である。

【0004】 このホットスポットでの蓄熱を抑制することは工業的に高収率でメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する上でも、また、触媒の変質劣化を抑え長期間にわたり安定した運転を可能とする上でも非常に重要である。

【0005】 ホットスポットの発生防止策として、発熱の大きな部分、具体的には原料ガス入口部付近の触媒を不活性担体で希釈する方法は公知である。一般に、固定床多管型反応器にて当反応を実施する場合、通常外径3～10mm程度の大きさを有する成型触媒又は担持触媒が用いられる。これらの触媒体と不活性担体をむらなく均一に混合することは非常に困難である。各反応管ごとに触媒の希釈むらが生じた場合、各反応管ごとに発熱挙動も異なるため、安定した運転が極めて難しくなる。したがって、工業的見地からこの用法はあまり好ましいとはいえない。

【0006】 特開平3-200733号公報、同3-215441号公報及び同3-294238号公報には、固定床多管型反応器を用いてイソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法において、触媒層を分割して複数個の反応帯を設け、この複数個の反応帯に、触媒構成元素の種類及び／又は比率及び触媒調製時の焼成温度を変えることにより活性を調節した触媒を充填して上記酸化反応を実施する方法が開示されている。

【0007】 しかし乍ら、一般に、触媒構成元素の種類及び／又は比率又は調製時の焼成温度の異なる触媒は、活性だけでなく選択性、触媒寿命等種々の性質においても異なった挙動を示す。したがって、構成元素の種類及び／又は比率を変えることにより触媒の活性を調節するためには、目的生成物選択率及び触媒寿命をある程度犠牲にせざるを得ない。したがって、この方法ではホットスポットの発生防止策としてはある程度の効果が望める

ものの、工業的に長期間にわたり高収率でメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法としては好ましい手法ではない。

【0008】また、特開昭51-127013号公報には、プロピレン又はイソブチレンから不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法において、本質的に同一組成からなる担持触媒と成型触媒を組み合わせて用いる方法が開示されている。しかし、担持触媒と成型触媒の両方を用いることは触媒の製造を煩雑にするばかりでなく、触媒コストをも著しく増大させることになり、結果的には目的生成物である不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造コストを高める要因となる。したがって、この方法を工業的に用いることは好ましくない。以上、説明したように今迄に知られた触媒、反応手段は充分とは言え難く、触媒製造工程及び目的生成物製造工程の実用性の点で工業的見地から更に改良が望まれている。

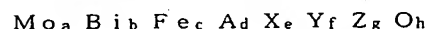
【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、イソブチレン又は三級ブタノールからメタクロレイン及びメタクリル酸を有利に合成するための製造法の提供を目的としている。

【0010】

【課題が解決するための手段】本発明は、固定床多管型反応器を用いてイソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法において、

(1) 触媒として、一般式



(式中、Mo、Bi、Fe及びOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄及び酸素を表し、Aはニッケル及び／又はコバルト、Xはマグネシウム、亜鉛、マンガン、スズ及び鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはリン、ホウ素、イオウ、テルル、ケイ素、セレン、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タングステン及びアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Zはカリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す。但し、a、b、c、d、e、f、g及びhは各元素の原子比を表し、 $a=1/2$ のとき、 $0.1 \leq b \leq 5$ 、 $0.1 \leq c \leq 5$ 、 $1 \leq d \leq 12$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0.01 \leq g \leq 3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)で表される複合酸化物からなる触媒活性成分を、不活性担体に担持した担持触媒を使用し、

(2) 各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた複数個の反応帯に、

(3) 上記(1)の触媒において、担体単位重量に対する触媒活性成分の担持量を変更して調製した複数の担持

触媒を原料ガス入口部から出口部に向かって担持量がより高くなるように充填することを特徴とするメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法である。

【0011】本発明において、触媒活性成分を構成する元素の原料としては特に限定されるものではないが、通常は酸化物又は強熱することにより酸化物になり得る塩化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩又はそれらの混合物が用いられる。

【0012】本発明において、担体の種類については特に限定はなく、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、炭化ケイ素、ジルコニア、マグネシア、チタニア等の通常の担体が用いられる。また、その形状についても特に限定されるものではなく、球状、円柱状、リング状、板状等が挙げられる。

【0013】本発明において用いる触媒活性成分は、公知の方法で調製される。一般に、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒の触媒活性成分の調製法では、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 程度で熱処理する工程が含まれる場合が多い。本発明では、このようにして得られた触媒活性成分を担体に担持することにより担持触媒を製造しても良いし、また、熱処理前の触媒前駆体を担体に担持した後、得られた担持体を該温度で熱処理することにより担持触媒を製造しても良い。

【0014】触媒活性成分を担体に担持する手段としては特に限定されるものではなく、通常含浸担持法、浸漬担持法等が用いられる。また、担持量の比較的多いものを調製する場合、触媒活性成分又は触媒前駆体を液状物に分散したスラリーを担体に付着させつつ、同時に該液状物を気化蒸発させる方法が特に好ましい。ここで用いられる液状物については特に限定はなく、水、アルコール類、ケトン類、エステル類等加熱により容易に気化蒸発し、かつ触媒に対して無害なものであれば良い。工業的には水が特に好ましい。

【0015】スラリーを担体に付着させつつ同時に液状物を気化蒸発させる方法としては例えば、回転しているドラム内で流動状態にある担体に該スラリーを振りかけ又は吹きつけにより付着させ、同時にドラムの外部から加熱するかもしくは担体へ直接熱風又は赤外線等を照射することにより該液状物を気化蒸発させる方法が容易に実施でき好ましい。また、この方法による場合、用いられる担体の形状は板状等よりも球状の方が好ましい。

【0016】さらに、触媒活性成分層の比表面積、細孔容積及び細孔分布を再現性良く制御したり、機械的強度を高めたりするために、硫酸バリウム、硝酸アンモニウム等の無機塩類、セルロース類、でんぷん、ポリビニルアルコール、ステアリン酸等の有機物、シリカゾル、アルミナゾル等の水酸化物ゾル、ウィスカー、ガラス繊維、炭素繊維等の無機質繊維等を適宜添加しても良い。

【0017】本発明は、各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた複数個の反応帯に担体単位

重量に対する触媒活性成分の担持量を変更して調製した複数の担持触媒を原料ガス入口部から出口部に向かって担持量がより高くなるように充填する。

【0018】一般に、担体単位重量に対する触媒活性成分の担持量の異なる担持触媒を同種の触媒活性成分及び担体を用いて同様の方法で調製した場合、得られる担持触媒の単位重量あたりの触媒活性は触媒活性成分含有量の増加、すなわち担持量の増加に伴い増加する。また、担持触媒における触媒活性成分層の厚みも担持量の増加に伴い増加する。

【0019】本発明では、担持量の異なる複数の担持触媒を反応管内の原料ガス入口部から出口部に向かって担持量がより高くなるように充填する。すなわち、活性が最も低く、触媒活性成分層の厚みが最も小さい担持触媒を入口部に、活性が最も高く、触媒活性成分層の厚みが最も大きい担持触媒が出口部に配置される。入口部では、反応物質であるイソブチレン又は三級ブタノール濃度が高いため、反応頻度が高くなりやすい。この部分に比較的活性の低い触媒を配置することにより、酸化反応による発熱を抑制することができる。さらに、この部分に触媒活性成分層の薄い触媒を配置することにより、触媒の除熱を促進し、蓄熱を抑える効果も期待される。一方出口部側に担持量の高い触媒を配置することによりプロセス全体としての触媒活性及び触媒寿命は十分実用的な水準にまで達する。

【0020】不活性担体に対する触媒活性成分の担持量としては、不活性担体100重量部に対して触媒活性成分を10～400重量部担持するのが好ましい。詳しくは、原料ガス入口部に配置される触媒では、不活性担体100重量部に対して触媒活性成分を10～200重量部、原料ガス出口部に配置される触媒では、不活性担体

100重量部に対して触媒活性成分を100～400重量部程度担持するのが好ましい。

【0021】本発明において、反応管内の触媒層を管軸方向に分割して設ける反応帯の数については、2～4層とすることが好ましい。反応帯の数を多くするほど、触媒層の温度分布制御の効果は増すが、触媒の製造及び充填が著しく煩雑になるため、4層を超える分割は好ましくない。工業的には2～4層に分割することにより十分目的とする効果を得ることができる。また、分割比については、各層の触媒をいかなる担持量にするかによって左右されるため一概に特定できず、全体として最適な活性、選択率が得られるように適宜選択する。

【0022】本発明の、イソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素により気相接触酸化して、メタクロレイン及びメタクリル酸を製造するに際しては、イソブチレン又は三級ブタノール対酸素のモル比は1:0.5～3が好ましい。原料のイソブチレン又は三級ブタノールは不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。酸化に用いられる分子状酸素は純酸素ガスでも良いが、工業的には空気が有利である。反応圧力は常圧ないし数気圧まで用いられる。反応温度は200～450℃の範囲が好ましい。

【0023】

【実施例】本発明の実施例を以下に示す。説明文中の「部」は重量部を意味し、また、分析はクロマトグラフにより行った。反应用原料としてのイソブチレン又は三級ブタノールの反応率、生成されるメタクロレイン及びメタクリル酸の選択率及びΔTは以下のように定義される。

【0024】

【数1】

$$\text{反应用原料の反応率 (\%)} = \frac{\text{反応した原料のモル数}}{\text{供給した原料のモル数}} \times 100$$

【数2】

$$\text{メタクロレインの選択率 (\%)} = \frac{\text{生成したメタクロレインのモル数}}{\text{反応した原料のモル数}} \times 100$$

【数3】

$$\text{メタクリル酸の選択率 (\%)} = \frac{\text{生成したメタクリル酸のモル数}}{\text{反応した原料のモル数}} \times 100$$

【数4】

$$\Delta T = (\text{ホットスポット部温度}) - (\text{反応温度})$$

【0024】実施例1

水6000部に、パラモリブデン酸アンモニウム3000部、硝酸セシウム165.6部、酸化スズ19.1部、二酸化ケイ素85.1部、二酸化チタン1.1部及び三酸化アンチモン103.2部を加え加熱攪拌した(A液)。別に、水5000部に60%硝酸450部を

加え、均一にした後、硝酸ビスマス618.2部を加え溶解した。これに硝酸第二鉄1430.2部、硝酸ニッケル823.3部、硝酸コバルト2059.9部、硝酸マグネシウム290.5部及び硝酸セリウム12.3部を順次加え溶解した(B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、加熱攪拌し水の大部分を蒸発させた。得られたケーキ状物質を120℃で10時間乾燥した後、500℃で5時間焼成し、24メッシュ以下に粉碎し

た。

【0025】こうして得られた触媒活性成分の組成は次式で示される。

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_2\text{Co}_5\text{Mg}_{0.8}\text{Sn}_{0.1}$

$\text{Si}_{11}\text{Ce}_{0.02}$

$\text{Ti}_{0.01}\text{Sb}_{0.5}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_x$

(式中、Mo, Bi, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Si, Ce, Ti, Sb, Cs及びOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、マグネシウム、スズ、ケイ素、セリウム、チタン、アンチモン、セシウム及び酸素を表す。また、元素記号右部の数字は各元素の原子比であり、Xは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)水450部に得られた触媒活性成分300部及び平均直径10 $\mu\text{m}$ 、平均長さ約200 $\mu\text{m}$ のガラス繊維21部を混合し、均一なスラリー状にした(スラリーC)。直径5mmの球状アルミナ担体1000部を、回転しているドラム内で流動させながら、該担体にスラリーCをスプレーを用いて徐々に吹きつけ、同時にドラム外部からガスバーナーにより加熱し、水分を気化蒸発させた。スラリーC全量の吹きつけが終了した後、得られた担持体をさらに130℃で3時間乾燥して触媒(1)を得た。

【0026】次に、水1200部に上記で得られた触媒活性成分800部及び平均直径10 $\mu\text{m}$ 、平均長さ約200 $\mu\text{m}$ のガラス繊維56部を混合し、均一なスラリー状にした(スラリーD)。直径5mmの球状アルミナ担体1000部を、回転しているドラム内で流動させながら、該担体にスラリーDをスプレーを用いて徐々に吹きつけ、同時にドラム外部からガスバーナーにより加熱し、水分を気化蒸発させた。スラリーD全量の吹きつけが終了した後、得られた担持体をさらに130℃で3時間乾燥して触媒(2)を得た。

【0027】別に、水3000部に上記で得られた触媒活性成分2000部及び平均直径10 $\mu\text{m}$ 、平均長さ約200 $\mu\text{m}$ のガラス繊維140部を混合し、均一なスラリー状にした(スラリーE)。直径5mmの球状アルミナ担体1000部を、回転しているドラム内で流動させながら、該担体にスラリーEをスプレーを用いて徐々に吹きつけ、同時にドラム外部からガスバーナーにより加熱し、水分を気化蒸発させた。スラリーE全量の吹きつけが終了した後、得られた担持体をさらに130℃で3時間乾燥して触媒(3)を得た。触媒(1)、(2)及び(3)の触媒活性成分の組成及び担体単位重量に対する触媒活性成分の担持量を表1に再記する。

【0028】直径25.4mmのステンレス製反応器の原料ガス入口部に触媒(1)300mlを充填し、反応器中央部に触媒(2)400mlを充填し、原料ガス出口部に触媒(3)を500ml充填した。上記反応器入口からインプチレン5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%及び窒素73容量%の原料混合ガスを導入

し、反応温度345℃、空間速度1400 $\text{hr}^{-1}$ で反応を行った。結果を表2に示す。

#### 【0029】比較例1

実施例1において、触媒(1)のみを1200ml充填した外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

#### 比較例2

実施例1において、触媒(2)のみを1200ml充填した外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

#### 比較例3

実施例1において、触媒(3)のみを1200ml充填した外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

【0030】実施例1及び比較例1～3の結果から、触媒(1)は活性が著しく低く、触媒(2)もやや低活性であり、一方触媒(3)では活性は十分に高いが、反応温度とホットスポット部温度の差( $\Delta T$ )が非常に大きくなるため、選択率の低下が著しく、結局いずれにおいても合計単流収率が低いのにに対し、これら触媒(1)、(2)及び(3)を組み合わせた本発明の方法においては目的とするメタクロレイン及びメタクリル酸が高収率で得られることがわかる。

#### 【0031】実施例2

表1に示す触媒活性成分組成及び担体単位重量に対する触媒活性成分の担持量を有する触媒(4)及び(5)を実施例1と同様にして調製した。直径25.4mmのステンレス製反応器の原料ガス入口部に触媒(4)400mlを充填し、原料ガス出口部に触媒(5)800mlを充填し、反応器入口から三級ブチルアルコール5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%及び窒素73容量%の原料混合ガスを導入し、反応温度345℃、空間速度1400 $\text{hr}^{-1}$ で反応を行った。結果を表3に示す。

#### 【0032】比較例4

実施例2と同組成の触媒活性成分を用い、実施例2と同様にして、触媒(6)を調製した。この触媒の担体単位重量に対する触媒活性成分の担持量を表1に示す。実施例2において触媒(6)のみを1200ml充填した外は実施例2と同様に反応を行った。結果を表3に示す。

#### 実施例3

表1に示す触媒活性成分組成及び担体単位重量に対する触媒活性成分の担持量を有する触媒(7)及び触媒(8)を実施例1と同様にして調製した。直径25.4mmのステンレス製反応器の原料ガス入口部に触媒(7)600mlを充填し、原料ガス出口部に触媒(8)600mlを充填し、続いて、実施例1と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

#### 【0033】比較例5

実施例3において触媒(8)のみを1200ml充填し

た外は実施例3と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

#### 実施例4

実施例3において、反応を5000時間まで長期にわたって行った外は実施例3と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

#### 比較例6

比較例5において、反応を5000時間まで長期にわたって行った外は比較例5と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

【0034】実施例3、4及び比較例5、6の結果から、本発明の方法によれば、 $\Delta T$ が非常に低いため、触媒活性の経時劣化が少なく、5000時間反応後でも活性低下は非常に僅かであり、収率の低下はほとんどない。したがって、本発明の方法によれば、長期にわたり安定した連続運転を行うことができる。

#### 【0035】実施例5

実施例1と同様にして触媒(9)、(10)及び(11)を調製した。これらの触媒活性成分の組成及び担体単位重量に対する触媒活性成分の担持量を表1に示す。直径25.4mmのステンレス製反応器の原料ガス入口部に上記触媒(9)300mlを充填し、反応器中央部に上記触媒(10)400mlを充填し、原料ガス出口部に上記触媒(11)500mlを充填し、続いて、実施例1と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

#### 【0036】実施例6

実施例5において原料混合ガス中のイソブチレン及び窒素の濃度をそれぞれ6容量%及び72容量%に変更した外は実施例5と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

#### 比較例7

実施例5において、触媒(10)のみを1200ml充

填した外は実施例5と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

#### 【0037】比較例8

実施例6において、触媒(10)のみを1200ml充填した外は実施例6と同様に反応を行った。結果を表2に示す。実施例5、6及び比較例7、8の結果から、本発明の方法によれば、 $\Delta T$ が低く抑えられるため、イソブチレンの濃度を上げた場合の収率の低下が非常に少ないことがわかる。

#### 実施例7

実施例1と同様にして、触媒(12)及び(13)を調製した。これらの触媒活性成分の組成及び担体単位重量に対する触媒活性成分の担持量を表1に示す。直径25.4mmのステンレス製反応器の原料ガス入口部に上記触媒(12)500mlを充填し、原料ガス出口部に上記触媒(13)700mlを充填し、続いて、実施例1と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

#### 【0038】比較例9

実施例7において、反応器の原料ガス入口部に上記触媒(13)700mlを充填し、原料ガス出口部に上記触媒(12)500mlを充填した外は実施例7と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

#### 【0039】

【発明の効果】本発明によれば(1)高収率で目的生産物が得られ、(2)ホットスポット部における蓄熱を抑制でき、(3)ホットスポット部における逐次酸化等の副反応が抑制でき、(4)熱負荷による触媒の変質劣化が防止できるなどの多大の効果により、安定かつ安全に長期にわたり高収率でメタクロレイン及びメタクリル酸を製造することができる。

#### 【0036】

#### 【表1】

	触媒活性成分組成	担体100重量部に対する触媒活性成分の担持量 (重量部)
触媒(1)	$\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_2\text{Co}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.1}$ $\text{Si}_1\text{Ce}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{Sb}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{O}_x$	30
触媒(2)	同上	80
触媒(3)	同上	200
触媒(4)	$\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_1\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_4\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$ $\text{Bo}_{0.02}\text{Te}_{0.04}\text{Wo}_{0.1}\text{Ko}_{0.1}\text{Rbo}_{0.4}\text{O}_x$	35
触媒(5)	同上	200
触媒(6)	同上	150
触媒(7)	$\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_7\text{Zn}_1\text{Po}_{0.1}\text{So}_{0.02}$ $\text{Zro}_{0.02}\text{Sbo}_{0.5}\text{Na}_{0.1}\text{Cso}_{0.3}\text{O}_x$	33
触媒(8)	同上	220
触媒(9)	$\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_1\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_5\text{Co}_2\text{Zno}_{0.5}\text{Pbo}_{0.1}$ $\text{Geo}_{0.1}\text{Nbo}_{0.05}\text{Cso}_{0.2}\text{Tlo}_{0.2}\text{O}_x$	30
触媒(10)	同上	80
触媒(11)	同上	250
触媒(12)	$\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_1\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_5\text{Mg}_1\text{Mn}_1\text{Se}_{0.05}$ $\text{Al}_{0.1}\text{Bo}_{0.04}\text{Rbo}_{0.5}\text{O}_x$	35
触媒(13)	同上	220

【0037】

【表2】



	触媒充填方法	AT (°C)	イソブチレン 転化率 (%)	選択率 (%)		合計単流 収率 (%)
	(入口部) / (出口部)			メタクロレイン	メタクリル酸	
実施例 1	触媒 (1) / 触媒 (2) / 触媒 (3)	4 5	98.2	87.0	4.0	89.4
比較例 1	触媒 (1) 単層	4 3	90.2	88.3	3.8	83.1
比較例 2	触媒 (2) 単層	5 8	96.8	86.2	4.2	87.5
比較例 3	触媒 (3) 単層	7 4	99.2	83.1	4.6	87.0
実施例 3	触媒 (7) / 触媒 (8)	4 4	97.9	87.4	3.9	89.4
実施例 4	同上	4 2	97.6	87.8	3.7	89.3
比較例 5	触媒 (8) 単層	7 6	99.0	83.4	4.5	87.0
比較例 6	同上	6 9	97.8	83.8	4.1	86.0
実施例 5	触媒 (9) / 触媒 (10) / 触媒 (11)	4 6	98.3	86.6	4.2	89.3
実施例 6	同上	4 9	98.5	86.1	4.3	89.0
比較例 7	触媒 (10) 単層	6 0	96.9	85.8	4.4	87.4
比較例 8	同上	6 9	98.1	83.9	4.6	86.8
実施例 7	触媒 (12) / 触媒 (13)	4 5	97.7	87.5	3.7	89.1
比較例 9	触媒 (13) / 触媒 (12)	7 5	99.3	82.5	4.8	86.7

(注) 実施例 4、比較例 6 : 5 0 0 0 時間連続運転後

実施例 6、比較例 8 : イソブチレン濃度 6 容量%

【 0 0 3 8 】

【 表 3 】

	触媒充填方法	AT (°C)	三級ブチレン 転化率 (%)	選 択 率 (%)		合計単流 収 率 (%)
	(入口部) / (出口部)			メタクロレイン	メタクリル酸	
実施例 2	触媒 (4) / 触媒 (5)	4 7	1 0 0	86.0	3.1	89.1
比較例 4	触媒 (6) 単層	6 2	1 0 0	82.7	3.4	86.1

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>C 0 7 C 47/22  
57/055

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7188-4H

B 8930-4H